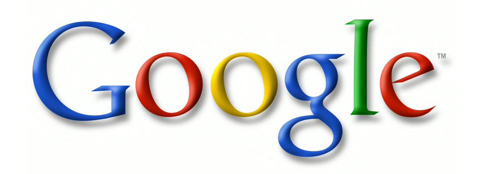
This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.



http://books.google.com





Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

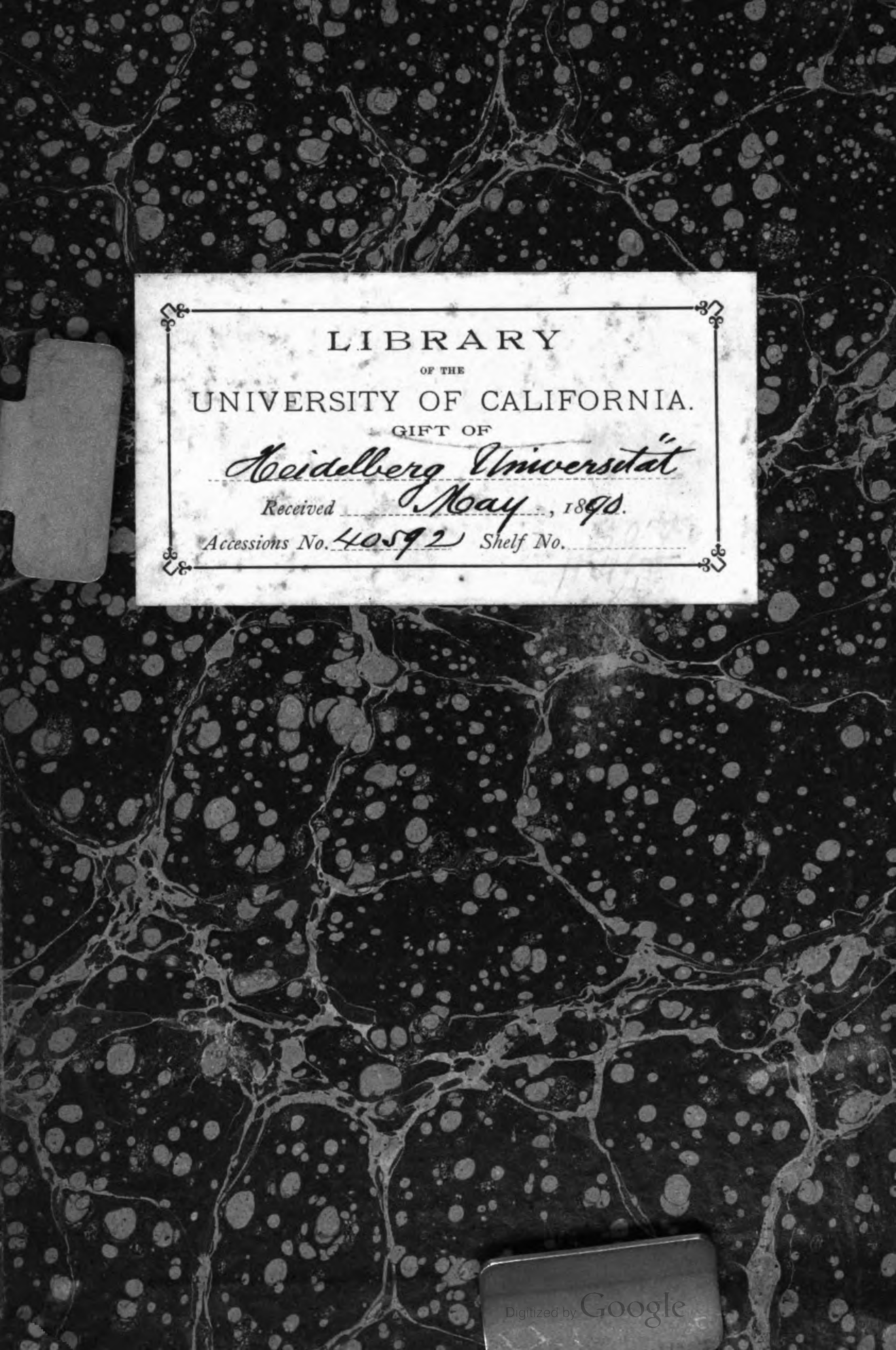
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


B 2 868 639
Digitized by Google



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Heidelberg Universität
Received May, 1890.
Accessions No. 40592 Shelf No.

Digitized by Google


Digitized by Google

Digitized by Google

FEB 3

Ueber einige Derivate des Tricyanwasserstoffs.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Der hohen philosophischen Facultät zu Heidelberg vorgelegt

von

Arthur von Hansen
aus Livland.



Heidelberg.
Universitätsbuchdruckerei von J. Hörning.
1889.

Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber einige Derivate

des

Tricyanwasserstoffs.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Der hohen philosophischen Facultät zu Heidelberg
vorgelegt

von

Arthur von Hansen
aus Livland.



Heidelberg.
Universitätsbuchdruckerei von J. Hörning.
1889.

Digitized by Google

Digitized by Google

Diese Arbeit wurde in dem Laboratorium meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. Krafft in Heidelberg, ausgeführt. Ich komme einer angenehmen Pflicht nach, wenn ich an dieser Stelle demselben meinen aufrichtigen Dank für seine freundliche und thatkräftige Hülfe ausspreche.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die eigenthümlichen Polymerisationen mancher Cyanverbindungen sind schon vielfach Gegenstand interessanter Untersuchungen gewesen, ohne dass es bis jetzt immer möglich geworden wäre, den Verlauf der Reactionen und die Natur solcher Körper in befriedigender Weise festzustellen. Diese Schwierigkeiten ergeben sich theilweise aus dem wenig beständigen Charakter der Blausäure, sowie mancher ihr nahe verwandter Körper, theilweise rühren sie daher, dass der Stickstoff bald diejenige Funktion, welche ihm in den Nitrilen zukommt, zu übernehmen scheint, bald dagegen sich wie ein Imidstickstoff verhält.

Einen weit bestimmteren Charakter zeigen dagegen die Aether der hier in Betracht kommenden Säuren, die leicht ihren Eigenschaften nach, in normale oder sog. Iso-Verbindungen unterschieden werden können. Vielfach sind daher dieselben bei Untersuchungen, welche diesen Gegenstand behandeln, zum Ausgangsmaterial gewählt worden, und es hat dabei die nachfolgende Formulirung derjenigen Körper, die als hauptsächliche Vorbilder für die in der Folge zu behandelnden Verbindungen gelten müssen, sehr an Wahrscheinlickeit gewonnen. Es sind dies zunächst »die Cyanursäure« und »das Melamin«.

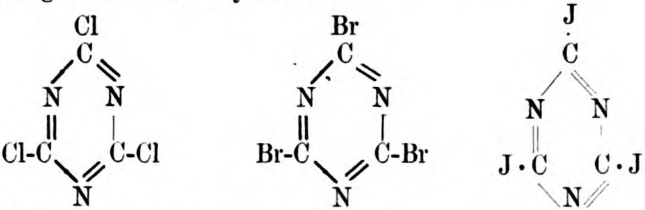
```
        OH
        C
      /   \\
     N     N
     ||    |
  OH-C     C-HO
      \   //
        N
```

Cyanursäure

```
          NH2
          C
        /   \\
       N     N
       ||    |
  H2N-C      C-NH2
        \   //
          N
```

Melamin

Ebenso aufgefasst werden ferner schon seit längerer Zeit die Halogenderiate der Cyanursäure.



In allen diesen Fällen müssen wir einen Tricyankern annehmen, dessen drei Valenzen durch einwerthige Atome oder Atomgruppen gesättigt sind. — Es entspricht den üblichen Anschauungen, hier als Stammkörper den »Tricyanwasserstoff,« ein Polymeres der gewöhnlichen Blausäure anzunehmen, in welchem in den erwähnten Fällen der Wasserstoff durch Hydroxyl, Amidgruppe oder Halogenatome ersetzt ist.

Am bequemsten für systematische und andere Zwecke ist wohl die Auffassung dieser Substanz im Sinne der Benzoltheorie[1]). Ein Körper, der den nächsten Uebergang vom Benzol zum Tricyanwasserstoff bildet, „das Pyridin", gehört seit lange zu den bekanntesten, und auch Derivate des zweiten, diesen Uebergang vermittelnden Körpers, liegen nach den Untersuchungen von E. v. Meyer in dem Kyanmethin, Kyanäthin u. s. f. vor.

Benzol | Pyridin | Pyrimidin | Tricyanwasserstoff

Ob dieser normale Tricyanwasserstoff schon dargestellt oder überhaupt existenzfähig ist, erscheint noch fraglich. Zwar hat man Angaben über einen Körper von dieser Zusammen-

1) Pinner, Berl. Ber. 18, 760.

Digitized by Google

setzung, doch lassen dessen Eigenschaften nur schwer eine Auffassug in dieser Richtung zu.

O. Lange[1]) und R. Wippermann[2]) untersuchten Condensationsprodukte, die die Blausäure unter gewissen Umständen liefert und erhielten einen krystallisationsfähigen Körper von basischen Eigenschaften und der Zusammensetzung des Cyanwassserstoffs. Beim Erhitzen zerfiel er mit explosionsartiger Heftigkeit, ebenso wurde er leicht durch Erwärmen mit Wasser sowie mit Alkalien zerlegt. Mit Säuren und Platinchlorid gab er leicht Salze. Auf Grund seines Zerfalls beim Behandeln mit Salzsäure in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak wurde ihm eine ganz besondere Constitution, »Amidomalonsäurenitril«, beigelegt.

Einen ähnlichen, wahrscheinlich denselben Körper erhielten H. Lescoeur und A. Rigaut[3]). Im Wesentlichen finden wir hier eine Wiederholung der eben erwähnten Angaben, die Substanz wurde in ähnlicher Weise erhalten und nur wenig eingehend untersucht. Die grosse Zersetzlichkeit, sowie der eigenthümliche Zerfall bei der Verseifung scheinen darauf hinzudeuten, dass hier ein Produkt complicirterer Constitution vorliegt; jedenfalls verdienen aber die eben genannten Arbeiten eine Wiederholung.

Die Frage über die Natur des Melamins und der Cyanursäure ist in neuerer Zeit mehrfach erörtert worden und diesbezügliche Untersuchungen haben zur Annahme geführt, dass in beiden Fällen sog. normale Verbindungen vorliegen, d. h. dass das Melamin als amidirt und nicht imidirt und die Cyanursäure als hydroxylirte und nicht imidirte Verbindung aufzufassen ist (s. die obigen Formeln).

Von seinen bekannten Untersuchungen über die Sulfocyansäure und Sulfocyanursäure ausgehend, erhielt A. W. Hofmann[4]) durch Einwirkung vom Ammoniak auf den Methyläther der Sulfocyanursäure sowie auf Cyanurchlorid Melamin, und war auch im Stande, in ähnlicher Weise alkylirte und phenylirte

1) Ber. 6, 99. 2) Ber. 7, 767. 3) Compt. rend. 89, 310. 4) Ber. 13, 1349 und 18, 2196 und 2755.

Digitized by Google

Melamine darzustellen, die alle unzweifelhaft den Charakter normaler Verbindungen trugen. Andererseits gelang ihm auch die Darstellung solcher Alkylmelamine, die einem Imid-Melamin entsprechen [1]).

Schon die Entstehung des Melamins aus Cyanurchlorid und Sulfocyanursäureäther lässt für die Annahme einer Imidformel wenig Wahrscheinlichkeit, da in diesem Falle schwer denkbare Atomverschiebungen stattfinden müssten; noch wahrscheinlicher wird aber die Amidnatur des Melamins, wenn man den Zerfall der alkylirten Melamine unter dem Einflusse des Wassers betrachtet — während die normale Verbindung z. B.

$$\left[\begin{array}{l} NHC_2H_5 \\ \\ C \\ \| \\ N \end{array}\right]_3$$

thatsächlich Cyanursäure und Aethylamin giebt — erhält man aus der Iso-Verbindung keine Cyanursäure, sondern Ammoniak und Alkylcyanurate.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Cyanursäure. Man hatte beobachtet, dass bei der direkten Aetherbildung diese Säure keine normalen, sondern stets Iso-Verbindungen liefert, andererseits wusste man, dass die normalen Aether durch Alkalien in Cyanursäure und Alkohole zerfallen. Unter solchen Umständen konnte man die Annahme einer Atomumlagerung nicht umgehen; entweder musste sie beim Zerfall oder bei der Bildung der Aether stattfinden. Dies scheint nun bei Letzterem der Fall zu sein. Es war lange bekannt, dass die normalen Aether beim Erhitzen leicht in die Iso-Verbindungen übergingen, dagegen niemals umgekehrt; unter Hinzuziehung dieser Thatsache lag es nahe anzunehmen, dass der Bildung der Iso-Verbindungen die der normalen vorausginge. In der That ist es Ponomarev [2]) gelungen dies nachzuweisen. Silbercyanurat und Jodmethyl, in passender Weise zusammengebracht, gaben neben der Iso-Verbindung reichliche Mengen des normalen Cyanursäure-Methyläthers. Noch mehr Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Auffassung durch eine Reihe weiterer Bemerkungen,

1) Ber. 18, 2781. — 2) Ber. 18, 3261.


Digitized by Google

welche die citirten Abhandlungen enthalten. So weist die Entstehung des Cyanurchlorids aus Cyanursäure und Phosphorpentachlorid, sowie der Zerfall des ersteren mit Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkohol und Mercaptan in Cyanursäure, Sulfocyanursäure u. s. w. auf dieselbe als Hydroxylkörper hin, da in den drei letzteren Fällen stets anerkannt normale Körper entstehen, mithin wohl auch in ersterem beim Zerfall mit Wasser. Unter diesen Umständen scheint es angemessen, einer grossen Zahl von Körpern, auf Grund des Studiums ihrer Reactionen, nahe Verwandtschaft mit dem Tricyanwasserstoff zuzusprechen. Hierher sind namentlich noch zu rechnen das polymere Trichloracetonitril von Weddige[1]) welcher auch noch einige andere interessante Cyanurderivate erhielt, sowie das von R. Otto und K. Voigt[2]) durch Reduction mit Zinkstaub aus dem festen polymeren α-Dichlorcyanaethyl gewonnene Cyanurtriaethyl $C_3 N_3 (C_2 H_5)_3$.

Untersuchungen auf einem ganz anderen Gebiete führten zufällig in dem Laboratorium des Herrn Professor Dr. Krafft zur Auffindung einer neuen homologen Reihe, die im Einklange mit dem Erwähnten in befriedigendster Weise als $(C_6H_5)_2 C_3 N_3 (C_n H_{2n+1})$ interpretirt werden kann.

Eine interessante Eigenschaft gewisser hochmolecularer Ketone[3]) (intensives Leuchten beim Zerbrechen) veranlasste eine Anzahl von Versuchen behufs Darstellung dieser Körper, bei welchen die bekannte Friedel-Craft'sche Reaction zur Anwendung kam. Als unter anderem Palmitylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzonitril in Reaction gebracht wurde, zeigte der resultirende Körper nicht die erwartete Zusammensetzung $C_{15} H_{31} \cdot CO \cdot C_6 H_4 \cdot CN$, sondern erwies sich vielmehr sauerstofffrei, dagegen relativ reich an Stickstoff. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Substanz rein erhalten werden konnte, sowie ihre ausserordentliche Beständigkeit gegen Alkalien, liessen eine Verfolgung des Gegenstandes lohnend erscheinen. Die Versuche wurden mit anderen Säure-Chloriden immer mit entsprechendem Erfolge angestellt und bald zeigte

1) J. pr. Chem. 33. 80. 2) Ebend. 36. 78. 3) Ber. 21. 2266.

Digitized by Google

es sich, dass hier in der That eine neue homologe Reihe aufgefunden worden war.

Methyldiphenyltricyanid $C_{16}H_{13}N_3$.

In ein Gemisch von 5 Th. Benzonitril mit 2 Th. Acetylchlorid wurden unter Abkühlung auf 0° 2 Th. Aluminiumchlorid eingetragen, die Mischung während 6 Stunden im Wasserbade ganz allmählig auf 40—50° und hierauf noch einen halben Tag bis auf etwa 70° erwärmt, dabei löste sich alles Aluminiumchlorid und es fand stetige Salzsäure-Entwickelung statt. Die resultirende zähe, gelbliche Flüssigkeit wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich ein wachsgelber Brei von eigenthümlichem, zu Thränen reizenden Geruch ausschied. Nach kurzem Stehenlassen und Abdecantiren des Wassers, nimmt man in Aether auf, filtrirt und unterwirft das Product nach Verdunsten des Aethers der Destillation. Zunächst geht Benzonitril über, hierauf Benzoësäure — am bequemsten arbeitet man unter stark vermindertem Druck -- und dann folgt schliesslich unter 15 mm eine bald krystallinisch erstarrende weisse Masse, die grösstentheils zwischen 220—230° übergeht. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn, oder noch besser aus Alkohol, kann man diese Substanz leicht rein und in nadelförmigen, blendend weissen Krystallen erhalten; eigenthümlich ist die grosse Neigung, die dieser sowie alle später zu erwähnenden Körper zeigen, übersättigte Lösungen zu bilden, die oft erst lange nach dem Erkalten die prächtigen, wohl characterisirten Krystalle ausscheiden. Aus 100 gr Acetylchlorid erhält man etwa 50 gr der neuen Verbindung, während ein grosser Theil des Benzonitrils wiedergewonnen wird.

Das Präparat schmilzt bei 110°, siedet unter 15 mm bei 227° und giebt bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_{16}H_{13}N_3$ führen.

0,1946 gr Substanz gaben 0,5548 gr Kohlensäure,
0,3768 gr „ „ 55 cc Stickstoff bei 17,5° und 760 mm

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$
C	77,75	77,73 pCt.
H	5,69	5,26
N	16,88	17,01.


Digitized by Google

Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich ist, kann man die Substanz als Methyldiphenyltricyanid auffassen C_3N_3 (CH_3) $(C_6H_5)_2$.

Der Körper besitzt basische Eigenschaften, jedoch trotz des hohen Stickstoffgehaltes nur in geringem Grade. Das Chlorhydrat $C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl$ lässt sich zwar mit Leichtigkeit erhalten, wenn man trockenes Chlorwasserstoffgas in die benzolische Lösung der Base einleitet, worauf es sich sofort in schwer löslichen Nädelchen ausscheidet, aber es zersetzt sich schon in der Kälte beim Schütteln mit Wasser. Diese Eigenschaft kann zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes benutzt werden. Zu dem Zweck wurde das fein zerriebene Chlorhydrat mit reichlichen Mengen Wasser unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen und der Gehalt an Chlor in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Ausfüllen mit salpetersaurem Silber bestimmt. Das Resultat entsprach sehr annähernd der obigen Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl$
Cl.	13,8	12,5 pCt.

Erhitzt man das Chlorhydrat für sich auf 150°, so tritt eine lebhafte Salzsäureentwickelung ein, und es bleibt die reine, durch ihren Schmelzpunkt leicht kenntliche Base zurück. Als die alkoholische Lösung der freien Base mit wenig wässeriger Salzsäure und hierauf mit Platinchloridlösung versetzt wurde, schied sich zunächst die unveränderte Substanz aus, und erst beim Stehen setzten sich langsam rubinrothe Krystalle des gewünschten Platindoppelsalzes ab. Zur Darstellung des letzteren wurde desshalb in die schwach erwärmte alkoholische Lösung des Methyldiphenyltricyanids Salzsäure eingeleitet und das Platinchlorid, gleichfalls in alkoholischer Lösung und schwach erwärmt, zugefügt; in der Regel fiel dann das in Alkohol schwerlösliche Platindoppelsalz beim Erkalten in kleinen gelbrothen Krystallen aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

I 0,2678 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0569 gr Platin
II 0,29285 gr Substanz hinterliessen 0,6295 gr Platin

Digitized by Google

	Gefunden	Ber. für $PtCl_4\ (C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2$
I	Pt. 21,24	21,52 pCt.
II	Pt. 21,49	

Daraus ergiebt sich für den Körper das Moleculargewicht 247 ($H_2 = 2$), für $C_{16}H_{13}N_3$ berechnet sich ebenso 247. Schüttelt man das Platindoppelsalz mit viel Wasser, so wird es schon bei Zimmertemperatur zerlegt und an Stelle der compacten gelbrothen Krystalle treten bald farblose Flocken, welche nach dem Abfiltriren und vorsichtigen Trocknen wieder den Schmelzpunkt 110° der ursprünglichen Substanz zeigen, nur mitunter noch minimale Spuren Platinsalz einschliessen. Da ein Versuch gezeigt hatte, dass das Methyldiphenyltricyanid unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedet, indem selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf die Siedetemperatur, über directem Feuer, nur sehr kleine Mengen Benzonitril — vielleicht in Folge partieller Ueberhitzung — nachgewiesen werden konnten, so wurde auch zu einer Dampfdichte-Bestimmung geschritten. Diese ergab bei Anwendung der Meyer'schen Verdrängungsmethode bei 444° das Moleculargewicht 244.

0,07285 gr Substanz gaben 7,3 cc Luft bei 14,5 und 752 mm.

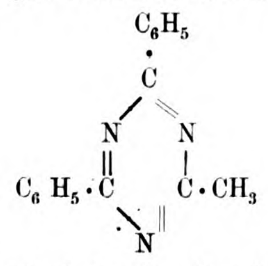
Gegen Kalilauge zeigte sich der Körper äusserst beständig; auch beim anhaltenden Kochen damit entweichen nur Spuren von Ammoniak, es verschwindet von der Substanz nur sehr wenig und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat enthält Benzoësäure in kaum nachweisbarer Menge. Ueber die Natur des Körpers gewährt indessen ein einfacher Versuch befriedigenden Aufschluss. Kocht man denselben mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) unter Rückfluss, so löst sich das anfänglich aufschwimmende Oel langsam auf und nach wenigen Stunden hat man eine vollkommen klare Lösung. Beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus, die durch ihre Eigenschaften, sowie Schmelzpunkt (121,5°) und Siedepunkt (249,2°) leicht zu identificiren ist. Destillirt man die verdünnte Lösung, so erhält man im Destillat reichliche Mengen von Essigsäure neben Spuren von Benzoësäure; werden nun diese beiden von einander mit Hülfe des Eisensalzes getrennt, so ist es leicht erstere,


Digitized by Google

nach dem Ausfüllen und Umkrystallisiren, als Silbersalz quantitativ zu bestimmen. Der Destillationsrückstand wurde nochmals verdünnt, mit Kalilauge versetzt und erwärmt; nunmehr ging Ammoniak über. Die vorgelegte Salzsäure nahm diesen Körper auf und das nach Zusatz von Platinchloridlösung und dem Eindampfen auf dem Wasserbad resultirende Platindoppelsalz, zeigte die Zusammensetzung des reinen Platinsalmiaks.

0,3151 gr Substanz hinterliessen 0,1381 Platin, also gefunden
43,82 pCt anstatt 43,89 pCt Platin.

Die unter passenden Bedingungen ausgeführte Verseifung der Substanz liefert also leicht und glatt Benzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Da der Körper sauerstofffrei ist, kann man nach zahlreichen Analogien annehmen, die Essigsäure entstehe aus einem darin enthaltenen CH_3-C-Rest, die Benzoësäure aus einem $C_6 H_5$-C-Reste, oder richtiger, nach den Ergebnissen der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung aus je zwei der letzteren Reste. Die Spaltung findet sich durchaus in Uebereinstimmung mit der auf empirischem Wege ermittelten Molecularformel $C_{16} H_{13} N_3$, man hat $2 (C_6 H_5 \cdot C)^{III} + (CH_3 \cdot C)^{III}$ und hierzu nach einfacher Subtraction von der Formel noch 3 Stickstoffatome $(N_3)^{IX}$. Da die Zerlegung des sonst in so bemerkenswerther Weise beständigen Körpers durch die verdünnte Schwefelsäure sich so leicht vollzieht, wird man die Substanz nach deren Verhalten, in Anlehnung an die üblichen Ansichten mit einigem Rechte so formuliren:



Ueber den Verlauf der Reaction bei der Entstehung des Körpers konnte zunächst noch nichts mit Sicherheit ermittelt werden. Nicht unwahrscheinlich ist es aber, dass hier eine

Digitized by Google

Condensation, wie sie die Nitrile häufig eingehen, vorliegt. So giebt z. B. mit Salzsäure gesättigtes Trichloracetonitril unter dem Einflusse des Sonnenlichtes leicht ein polymeres $(CCl_3 CN)_3$, welches zur Cyanursäure in naher Beziehung steht, da es durch Kalilauge leicht in dieselbe übergeführt wird. In ähnlicher Weise kann man sich vorstellen, dass das Säurechlorid zuerst in ein Nitril verwandelt wird und als solches an der Polymerisation des Benzonitrils theilnimmt. In der That deutet das schon erwähnte Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Benzoylchlorid, sowie die Gegenwart von Benzoësäure (im Verlauf der ersten Destillation) darauf hin, dass hier ein Austausch von Phenyl- gegen Alkylgruppe, unter gleichzeitiger Polymerisirung der Nitrile, stattfindet. Jedoch scheint die Reaction nicht ganz in so einfacher Weise zu verlaufeu. Versuche diesen und verwandte Körper auf einem anderen Wege darzustellen, sind bisher resultatlos geblieben. So gab z. B. ein Gemenge von Acetamid mit Benzonitril und Aluminiumchlorid in derselben Weise behandelt, nicht das vermuthete Reactionsprodukt; ebenso war es nicht möglich, aus Benzoylchlorid und Acetonitril eine neue analoge Verbindung zu erhalten.

Aethyldiphenyltricyanid $C_{17}H_{15}N_3$.

Noch bevor die Natur des vorbeschriebenen Körpers genügend aufgeklärt war, wurden theils zur rascheren Feststellung und Deutung der Ergebnisse, theils um zu sehen, ob hier eine allgemeine synthetische Reaction vorliege, entsprechende Versuche mit Propionylchlorid und einigen anderen Säurechloriden ausgeführt. In eine abgekühlte Mischung von 5 Th. Benzonitril und 2,5 Th. Propionylchlorid wurden 2,5 Th. Aluminiumchlorid eingetragen und die Mischung ganz wie im vorigen Falle langsam bis auf 70° erwärmt. Die Verarbeitung und Reinigung des Reactionsgemisches geschah für das Propionylderivat ganz so wie für den Acetylkörper. Man erhielt so einen gut krystallisirenden, bei 67° schmelzenden und unter 15 mm bei 233—234° siedenden Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_3$; der Analogie nach das Aethyldiphenyltricyanid.


Digitized by Google

I 0,2839 gr Substanz gaben 0,81315 CO_2
" " " 0,1538 H_2O
II 0,2438 gr Subst. gaben 22,75 ccm N bei 13° und 752 mm

d. h.	Gefunden	Ber. für $C_{17} H_{15} N_3$
C	78,11	78,16
H	6,02	5,75
N	15,70	16,09.

Auch hier lässt sich das salzsaure Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung der Base darstellen, und fällt, obwohl weniger vollständig wie bei dem niederen Homologon, krystallinisch aus. Es zeigt die gleiche Unbeständigkeit wie das oben beschriebene Salz. Das ebenfalls leicht zersetzliche Platindoppelsalz wurde wiederum unter denselben Vorsichtsmassregeln wie beim Methyldiphenyltricyanid dargestellt, da es sich ebenfalls schon beim Schütteln mit kaltem Wasser fast ganz in das Tricyanid, Salzsäure und Platinchlorid zerlegt. Die Metallbestimmung bestätigte die obige Molecularformel.

0,2445 gr Substanz hinterliessen 0,0518 gr Platin

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{15}N_3 \cdot HCl)_2\ PtCl_4$
Pt.	21,18	20,88 pCt.

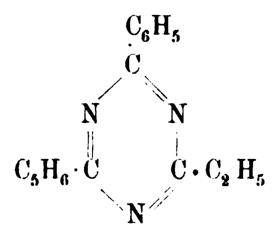
Auch für diese Substanz lässt sich die Dampfdichte noch direct mit Hülfe des Luftverdrängungsverfahrens bestimmen.

I 0,0700 gr Subst. gaben 7,6 ccm Luft bei 10° und 751 mm
II 0,0973 gr Subst. gaben 9,2 ccm Luft bei 13° und 750 mm

d. h. Gefunden: Moleculargewicht 258 resp. 226 ($H_2 = 2$) anstatt 261 (ber. für $C_{17} H_{15} N_3$); da indessen die Substanz bei der Temperatur des siedenden Schwefels, zumal in der Luft und unter gewöhnlichem Druck, sich schon bald zu zersetzen beginnt, ist für diese Bestimmung rasches Operiren nothwendig.

Der Körper erscheint der Analogie nach als das Methyldiphenylderivat des zur Zeit noch hypothetischen Tricyanwasserstoffs $C_3N_3H_3$

Digitized by Google



Propyldiphenyltricyanid $C_{18}\ H_{17}\ N_3$.

Das nächstfolgende Glied der homologen Reihe wurde aus 5 Th. Benzonitril, 3 Th. Normal-Butyrylchlorid und 2,5 Th. Chloraluminium dargestellt. Das Gemisch wurde von 0° sehr allmählig bis auf 60° erwärmt, wo, wie in allen übrigen Fällen die Chlorwasserstoffentwickelung etwa einen halben Tag andauerte, und schliesslich noch einige Zeit auf 70—80° erhitzt. Die nach der Reinigung erhaltene, aus Weingeist vortrefflich krystallisirende Substanz, schmolz bei 78,5° und siedete unter 15 mm bei 239°. Die Analyse führte zu Werthen, welche auf die Formel $C_{18}\ H_{17}\ N_3$ stimmen.

I 0,2933 gr Substanz gaben 0,8447 gr CO_2
" " " 0,1679 gr H_2O
II 0,2800 gr Substanz gaben 35,7 ccm N bei 12,5° und 763 mm

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
C	78,61	78.55 pCt.
H	6,41	6,18 "
N	15,12	15,27 "

Da auch hier das Platindoppelsalz durch Wasser zersetzt wird, wurde es, wie in den früheren Fällen, in alkoholischer Lösung ausgefällt, wo dann die Reindarstellung des in kleinen gelbrothen Nadeln ausfallenden Präparats keine Schwierigkeiten bereitet.

0,2207 gr Substanz gaben 0,0448 gr Platin

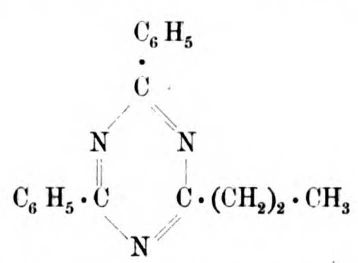
	Gefunden	Ber. für $(C_{18}\ H_{17}\ N_3 \cdot HCl)_2\ PtCl_4$
Pt.	20,29	20,27 pCt.

Die Dampfdichte konnte hier ebenfalls noch direct durch Luftverdrängung bei der Siedetemperatur des Schwefels, wie für die ersten Präparate, bestimmt werden: 0,1132 gr Substanz


Digitized by Google

gaben 9,8 ccm Luft bei 13° und 749 mm, daher gefunden 280 ($H_2 = 2$) berechnet für $C_{18}H_{17}N_3 = 275$.

Beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerfiel der Körper rasch. Schon nach wenigen Minuten bemerkt man den unverkennbaren Geruch der Buttersäure; nach einiger Zeit ist alles gelöst, beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus und nach dem Zusatz von Alkali zu dem Filtrat entweicht Ammoniak. Die plausibelste Formulirung auch dieses Körpers wäre demnach:



Hexyldiphenyltricyanid $C_{21}H_{23}N_3$.

Heptoylchlorid (4 Th.) reagirt mit Benzonitril (5 Th.) und Chloraluminium (2,5 Th.) ganz wie in den vorstehenden Fällen; die Reinigung stösst auch hier auf keine sonderlichen Schwierigkeiten. Die sämmtlichen Glieder dieser Reihe zeigen leicht Ueberschmelzungserscheinungen; frisch dargestellt bleibt das Hexyldiphenyltricyanid nach dem Schmelzen oder der Destillation bei Zimmertemperatur sehr lange flüssig. Erst nach dem Eintragen eines Krystallflitters oder bei sehr starker Abkühlung erstarrt es zu einer harten Krystallmasse. Der Körper schmilzt bei 44°, also beträchtlich tiefer als seine niederen Homologen. Es wiederholt sich somit in dieser Reihe das eigenthümliche Sinken der Schmelztemperaturen für die aufeinander folgenden Anfangsglieder, wie es in der Fettsäure-Reihe selbst bekanntlich stattfindet; dass hernach wie auch dort der Schmelzpunkt wiederum langsam steigt, zeigt das bei 64° schmelzende Palmitinsäurederivat (s. u.). Der Siedepunkt des Hexyldiphenyltricyanids liegt unter 15 mm bei 265°. Es zeigte die erwartete Zusammensetzung $C_{21}H_{23}N_3$.

Digitized by Google

I 0,2934 gr Substanz gaben 0,8554 CO_2
" " " 0,1984 H_2O
II 0,2245 gr Substanz gaben 27,5 ccm N bei 11° und 742 mm

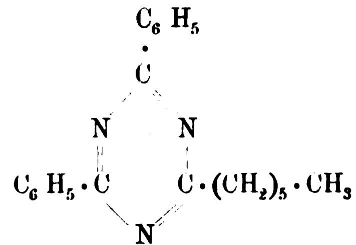
	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{23}N_3$
C	79,51	79,49 pCt.
H	7,51	7.26 "
N	13,13	13,25 "

Ein Platindoppelsalz konnte auch hier erhalten werden, nur schied sich die Verbindung weit schwerer aus, als bei den vorhergehenden Körpern. Es war nothwendig die Lösung auf 0° abzukühlen und mehrere Stunden der Ruhe zu überlassen, dann erst fielen reichlich kleine hellgelbe Krystalle aus, deren Metallgehalt der Theorie entsprach.

0,26895 gr Substanz hinterliessen 0,0496 gr Platin

	Gefunden	Ber. für $(C_{21}H_{23}N_3 \cdot HCl)_2\ PtCl_4$
Pt.	18,45	18.63 pCt.

Die rationelle Formel des Hexyldiphenyltricyanids wäre wie in den obigen Fällen zu schreiben



Pentadecyldiphenyltricyanid $\cdot$ $C_{30}H_{41}N_3$.

Wie bereits oben bemerkt wurde, entstand dieser Körper als man die Darstellung eines Ketons, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$, ausführen wollte. 3 Th. Aluminiumchlorid wurden in eine Mischung von 5 Th. Benzonitril mit 3 Th. Palmitylchlorid eingetragen und das Ganze etwa 60 Stunden erwärmt, anfänglich auf ca. 40°, dann immer stärker und zuletzt einige Zeit auf 100°, so lange noch merkliche Salzsäure-Entwickelung stattfand. Beim Eintragen der erkalteten, sehr zähflüssigen Masse in schwarz angesäuertes Wasser, schieden sich dunkle Flocken


Digitized by Google

aus, die mit Aether aufgenommen und nach dem Verjagen dieses letzteren der Destillation unterworfen wurden. Unter 15 mm wurde das unveränderte Benzonitril, sowie alles unter 300° Uebergehende besonders aufgefangen und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Aus 60 gr Palmitylchlorid wurden so 30 gr eines schwach gefärbten, annähernd reinen Productes erhalten, das nach einer zweimaligen Rectification unter 13 mm bei 327—328° destillirte. In Aether ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer; zur Entfernung der Verunreinigungen, welche sich sonst bei der Bestimmung des Schmelzpunktes durch eine bleibende Trübung bemerklich machen, erwies sich als zweckmässig eine Krystallisation aus Isobutylalkohol, der beim Erkalten kugelig-blättrige Krystalldrusen abscheidet, welche ausgepresst, mit Weingeist gewaschen und getrocknet constant bei 64° schmelzen.

Die bei der Analyse sich ergebenden Zahlen stimmen so gut mit den für die Formel $C_{30}H_{41}N_3$ berechneten Werthen überein, dass über die Zusammensetzung des Körpers wohl kein Zweifel sein kann.

I. 0,2422 gr Substanz gaben 0,7197 gr CO_2
„ „ „ 0,2094 gr H_2O

II. 0,2455 gr Substanz gaben 19,2 cc Stickstoff bei 13,5° und 751 mm

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{41}N_3$
C	81,01	81,26
H	9,60	9,25
N	9,11	9,48.

Eine Verseifung konnte weder nach 6stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—125°, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat beobachtet werden. Auch gegen mässig verdünnte Schwefelsäure zeigte sich das Pentadecyldiphenyltricyanid weit beständiger als seine niederen Homologen. — Ein Platindoppelsalz konnte nicht dargestellt werden. Trotzdem darf man wohl einen Analogieschluss auf seine rationelle Formel aus den

Digitized by Google

vorstehenden Untersuchungen ziehen und es als Pentadecyl-diphenyltricyanid auffassen.

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & \cdot & \\ & C & \\ & \diagup \quad \diagdown\!\!\diagdown & \\ N & & N \\ \| & & | \\ C_6H_5 \cdot C & & C \cdot (CH_2)_{14}\,CH_3 \\ & \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup & \\ & N & \end{array}$$

Zur Uebersicht des Gefundenen möge hier eine kleine Tabelle ihren Platz finden.

Formel	Smp.	Sdp. bei 15mm	Bemerkungen
1. $(C_6H_5)_2C_3N_3(CH_3)$	110°	227°	Krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. Giebt leicht ein Platindoppelsalz.
2. $(C_6H_5)_2C_3N_3(C_2H_5)$	67°	233°	Ist weit schwieriger rein und in Krystallen zu erhalten. Giebt ein Platindoppelsalz.
3. $(C_6H_5)_2C_3N_3(C_3H_7)$	78,5°	239°	Verhält sich wie Nr. 1.
4. $(C_6H_5)_2C_3N_3(C_6H_{13})$	44°	265°	Krystallisirt schwierig, giebt erst nach langem Stehen ein Platindoppelsalz.
5. $(C_6H_5)_2C_3N_3(C_{15}H_{31})$	64°	330°	Leicht rein zu erhalten, giebt kein Platindoppelsalz, zerfällt nicht durch verdünnte Schwefelsäure.

Vergleicht man mit diesen Körpern die von Frankland und Kolbe entdeckten sog. Kyanverbindungen, so könnte man geneigt sein, auch diese hier einzureihen. Indessen sprechen die eingehenden Untersuchungen von E. von Meyer gegen eine solche Auffassung, besonders macht nach demselben die leichte

Digitized by Google

Bildung einer Oxybase die Anwesenheit einer Amidgruppe wahrscheinlich und hat zu folgender Formulirung geführt:

```
          CH3
           ·
           C
         /   \
     H·C       C·NH2
       ||      |
       N       N
         \   /
           C
           ·
          CH3
```

Diese Substanzen können wie man sieht als Derivate eines Körpers

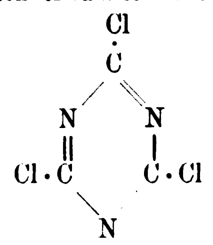
```
          H
          ·
          C
        /   \
    H·C       C·H
      ||      |
      N       N
        \   /
          C
          ·
          H
```

betrachtet werden, der seinerseits aus Pyridin durch Ersatz einer Methingruppe durch Stickstoff entstanden gedacht werden kann.

Anders scheint jedoch das oft für analog mit diesen Körpern gehaltene Kyaphenin constituirt zu sein. Leider sind die Untersuchungen über dasselbe wenig umfassend, doch spricht manches hier zu Gunsten der Uebereinstimmung mit den erwähnten Tricyaniden. Um zu untersuchen, in welcher Weise der Zerfall bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure stattfindet, wurde der Körper dargestellt und seine Eigenschaften einer vorläufigen Prüfung unterworfen. Es mag kurz bemerkt werden, dass das Kyaphenin (Schmelzpunkt 231°) (aus Benzonitril und rauchender Schwefelsäure erhalten) unter 15 mm bei ca. 285° siedet. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert es, obwohl nicht leicht, Benzoësäure und Ammoniak. Dass ein Platindoppelsalz aus dem Kyaphenin trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden konnte, findet eine hinreichende Erklärung, wenn man das Kyaphenin als Tricyanid auffasst, in dem Ersatz des positiven Alkylradicals der obigen bereits sehr schwachen Basen, durch eine negative Phenyl-Gruppe. Dass dem Kyaphenin basische Eigenschaften abgehen, ist übrigens schon lange bekannt.

Digitized by Google

Eine für die Constitution desselben sehr charakteristische Synthese ist neuerdings von Klason [1]) ausgeführt worden. Derselbe erhielt nämlich durch Einwirkung von Natrium auf Cyanurchlorid mit Brombenzol Kyaphenin.[2]) Ist nun das Cyanurchlorid in der mehrfach erwähnten Weise constituirt:



so muss auch dem Kyaphenin der Tricyankern zukommen, was in folgender Formel zum Ausdruck kommt:

C_6H_5
C
N N
$C_6H_5 \cdot C$ $C \cdot C_6H_5$
N

Es ist ersichtlich, dass sowohl der Zerfall als auch die Synthese, in dieser Weise aufgefasst, befriedigend gedeutet werden können. Es gebrach mir leider an Zeit, um die Wiederholung dieser Synthese, sowie gewisser anderer Versuche, auszuführen.

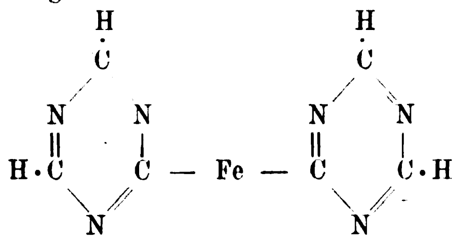
Die Entstehung des Kyaphenins durch Condensation von Benzenylamidin $C_6H_5 \langle {}^{N\,H_2}_{N\,H}$ unter Austritt von Ammoniak, ist ebenfalls von diesen Gesichtspunkten aus leicht verständlich.

Ausser den erwähnten Derivaten des Tricyanwasserstoffs giebt es noch eine grosse Zahl von Körpern, die ihrer Zusammensetzung nach hier einzureihen wären. Es sind dies u. a.

1) Ber. 20. Ref. 102. — 2) Auffälliger Weise findet man den Smp. des Kyaphenin in dieser Abhandlung als bei 130° liegend angegeben.


Digitized by Google

namentlich die hoch molecularen Cyanide, vom Typus des Blutlaugensalzes, welche als solche Abkömmlinge angesehen werden können. Mit wenigen Ausnahmen treffen wir in ihnen Atomgruppirungen, die als Tricyanringe gedeutet werden können, so z. B. in der Ferrocyanwasserstoffsäure, die durch Aneinanderkettung zweier Mol. Tricyanwasserstoff durch ein Ferro-Atom (Fe^{II}) gebildet gedacht werden kann.



Beim Austausch der Wasserstoff-Atome der vierbasischen Säure gegen Kalium bildet sich das Blutlaugensalz, aus dem wiederum zahlreiche, ähnlich constituirte Tricyanverbindungen erhalten werden können.

Ohne Zweifel sind die bisher bekannt gewordenen Untersuchungen viel zu ungenügend, um die in dieser Arbeit ausgesprochenen Ansichten vollkommen zu rechtfertigen, doch dürfte das Mitgetheilte in Verbindung mit dem bereits Bekannten vielleicht zu Versuchen in dieser Richtung, die kaum resultatlos sein werden, anregen. Der Weg zur Darstellung und genaueren Untersuchung eines neuen Körpers, der ein weiteres Glied in der Reihe des Benzols und Pyridins bildet, scheint angebahnt zu sein. Ein solcher wäre um so wichtiger als vielleicht mit Hülfe desselben ganze Gruppen von Körpern, die bisher eine unsichere Stellung im System der Kohlenstoffverbindungen einnahmen, leicht verstanden und classificirt werden können. Kein Systematiker würde es für angemessen halten, die aromatischen Verbindungen dicht neben das Acetylen und seine Derivate zu stellen: ein ebenso grosser Unterschied wie zwischen diesen beiden Körperklassen ist aber auch für die Cyanide und Tricyanide wirklich vorhanden; nur die Uebergänge sind hier früher und zahlreicher bekannt geworden.




Digitized by Google

Zum Schlusse gestatte ich mir noch eine kurze Zusammenfassung des Mitgetheilten:

1) Viele Thatsachen deuten auf die Existenz eines Körpers $C_3N_3H_3$, der in ähnlicher Weise wie das Pyridin aus dem Benzol, durch Eintritt von Stickstoff-Atomen an die Stelle von Methingruppen $(CH)^{III}$ entstanden gedacht werden kann und als Muttersubstanz einer grossen Anzahl bereits bekannter Körper aufzufassen ist. Die Cyanursäure, das Melamin und die Halogenderivate der Cyanursäure sind die einfachsten Abkömmlinge des noch hypothetischeu Tricyanwasserstoffs.

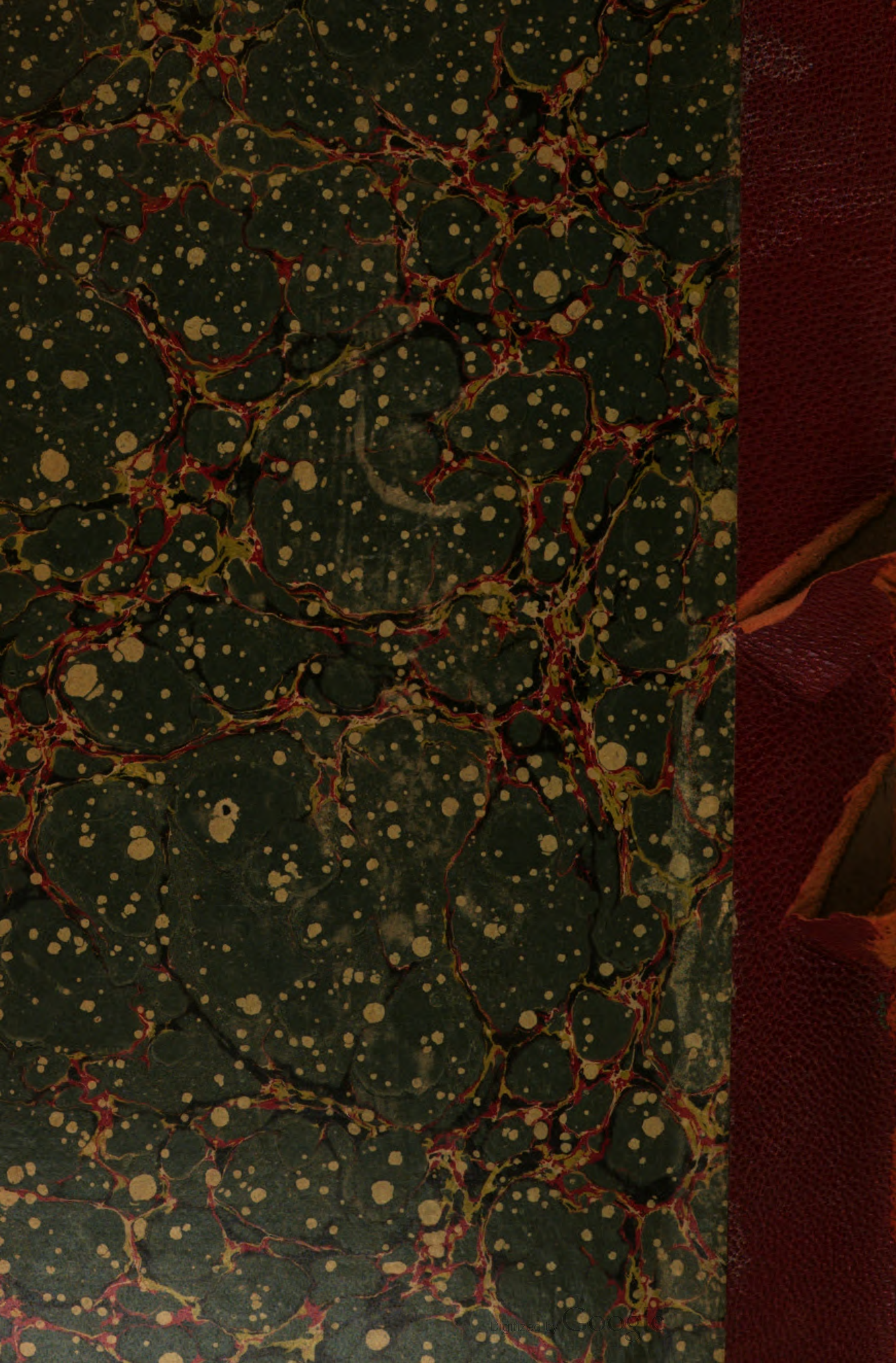
2) Die oben beschriebenen, neu dargestellten Körper sind als Alkylderivate des diphenylirten Tricyanwasserstoffs aufzufassen und bilden eine Reihe $(C_6H_5)_2\ C_3N_3\ (C_nH_{2n+1})$.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google